



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIDADE ACADÊMICA DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**



**OBTENÇÃO DO ÁCIDO TEREFTÁLICO ATRAVÉS DA
DESPOLIMERIZAÇÃO ALCALINA DO PET**

JULIANA ARAÚJO MARQUES FRANÇA

**CAMPINA GRANDE - PB
2019**

JULIANA ARAÚJO MARQUES FRANÇA

**OBTENÇÃO DO ÁCIDO TEREFTÁLICO ATRAVÉS DA
DESPOLIMERIZAÇÃO ALCALINA DO PET**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação de Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande, em cumprimento as exigências para obtenção do título de Mestre.

Orientador: Prof. Dr. Nilton Silva

Área de Concentração: Recursos Regional e Meio Ambiente

**CAMPINA GRANDE - PB
2019**

JULIANA ARAÚJO MARQUES FRANÇA

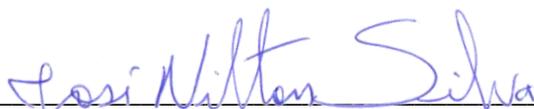
**OBTENÇÃO DO ÁCIDO TEREFTÁLICO ATRAVÉS DA
DESPOLIMERIZAÇÃO ALCALINA DO PET**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação de Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande, em cumprimento as exigências para obtenção do título de Mestre.

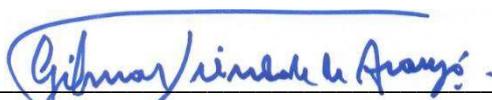
Orientador: Prof. Dr. Nilton Silva

Campina Grande, 10 de julho de 2019.

BANCA EXAMINADORA



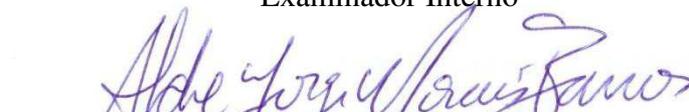
Prof. Dr. Nilton Silva (Orientador)
(UFCG/UAEQ/CCT/PPGEQ)
Orientador



Prof. Dr. Gilmar Trindade de Araújo
(UFCG/UAEQ/CCT/PPGEQ)
Examinador Interno



Prof. Dr. Wagner Brandão Ramos
(UFCG/UAEQ/CCT/PPGEQ)
Examinador Interno



Prof. Dr. Aldre Jorge de Moraes
(UFCG/UAEQ/CCT/PPGEQ)
Examinador externo

F814o França, Juliana Araújo Marques.
Obtenção do ácido tereftálico através da despolimerização alcalina do
PET / Juliana Araújo Marques França. – Campina Grande, 2020.
56 f. : il. color.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade
Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2019.
"Orientação: Prof. Dr. Nilton Silva".
Referências.

1. Polímeros. 2. Politereftalato de Etileno. 3. Hidrólise Alcalina.
I. Silva, Nilton. II. Título.

CDU 678.7(043)

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECÁRIA
SEVERINA SUELI DA SILVA OLIVEIRA CRB-15/225

AGRADECIMENTOS

À Deus, pela presença marcante em minha vida fazendo com que eu superasse todos os obstáculos.

Aos meus pais que tem um papel fundamental nessa minha conquista, sempre impulsionando e nunca deixando desistir. Não posso deixar de destacar minha mãe, Maria do Carmo Araújo Marques a qual dedico essa vitória, pois nunca me deixou fraquejar.

Ao meu irmão que sempre esteve disposto a ajudar nas horas de dificuldades.

A meu esposo Ramon Kléber Costa França, pelo incentivo e companheirismo que esteve sempre ao meu lado apoiando os meus projetos me impulsionando para novas conquistas.

Ao meu orientador Prof. Dr. Nilton Silva que se prontificou a contribuir com seus conhecimentos para a realização desse trabalho. Sem ele não seria possível a realização do mesmo. Meu muito obrigada!

A minha amiga Edilânia Silva do Carmo que divido as alegrias angústias e expectativas e que nas horas em que mais precisei sempre estava me apoiando, não me deixando fraquejar.

A Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), a Unidade Acadêmica de Engenharia Química (UAEQ), a Coordenação do Programa de Pós-Graduação de Engenharia Química (PPGEQ) e a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES).

Enfim, a todos que contribuíram de alguma forma para consolidação desta conquista. Obrigada!

O sucesso nasce do querer, da determinação e persistência em se chegar a um objetivo. Mesmo não atingindo o alvo, quem busca e vence obstáculos, no mínimo fará coisas admiráveis.

José de Alencar

RESUMO

A vida moderna, juntamente com as novas tecnologias, tem provocado um índice cada vez maior do uso de embalagens resultando no aumento da produção de resíduos sólidos, nos quais o polietireftalato de etileno (PET) tem grande influência. Desta forma, surgiu a necessidade em realizar a reciclagem desses matéria. O politereftalato de etileno, é bastante utilizado principalmente em embalagens de bebidas carbonatadas e de refrigerantes devido a sua viabilidade. Com o intuito de minimizar o problema, relacionado ao acúmulo desse material na natureza, a busca por novas tecnologias para a reciclagem do PET e o aproveitamento de seus subprodutos tem sido cada vez mais explorados. Uma das técnicas utilizadas para o reaproveitamento desse material é a despolimerização é uma técnica indispensável, na qual obtém-se ácido tereftálico etileno glicol que são matéria prima do PET e que possuem alto valor agregado. Esta técnica pode ser dividida em hidrólise, glicólise e metanólise. Sendo que somente através da hidrólise podemos obter o ácido tereftálico. Tendo em vista, que a maior parte do PET reciclado é utilizado para a fabricação de produtos de baixo valor agregado pois utiliza-se de outras técnicas de reciclagem, o presente trabalho foi desenvolvido com a proposta de realizar a despolimerização via hidrólise básica, técnica esta que mostram a regeneração do ácido tereftálico que é um subproduto de alto valor agregado. Com isso, para a realização dos experimentos utilizou-se hidróxido de sódio com variadas concentrações, as quais tem grande interferência no desempenho da reação. As amostradas obtidas foram caracterizadas por Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Análise Termogravimétrica (TGA) e Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC). Desta forma verificou-se que através dos resultados obtidos é possível verificar que houve a despolimerização do PET , obtendo-se o ácido tereftálico e a reação que obteve melhor conversão e melhor tempo foi a que utilizou-se o hidróxido de sódio de maior concentração.

Palavras-Chave: Politereftalato de Etileno, Hidrólise Alcalina, Polímeros.

ABSTRACT

Modern life, together with new technologies, has led to an ever increasing use of packaging resulting in increased production of solid waste, in which ethylene polyethrephthalate (PET) has great influence. In this way, the need arose to carry out the recycling of these materials. Polyethylene terephthalate is widely used in packaging of carbonated beverages and soft drinks due to its viability. In order to minimize the problem, related to the accumulation of this material in nature, the search for new technologies for the recycling of PET and the use of its by - products has been increasingly explored. One of the techniques used for the reuse of this material is the depolymerization is an indispensable technique, in which terephthalic acid ethylene glycol is obtained that are PET raw material and that have high added value. This technique can be divided into hydrolysis, glycolysis and methanolysis. It is only through hydrolysis that terephthalic acid can be obtained. Considering that most of the recycled PET is used for the manufacture of low value-added products because it uses other recycling techniques, the present work was developed with the proposal of performing the depolymerization through basic hydrolysis, this technique which show the regeneration of terephthalic acid which is a by-product of high added value. Thus, for the accomplishment of the experiments sodium hydroxide was used with varied concentrations, which have great interference in the performance of the reaction. The obtained samples were characterized by Fourier Transform Infrared (FTIR), Thermogravimetric Analysis (TGA) and Differential Scanning Calorimetry (DSC). In this way it was verified that through the obtained results it is possible to verify that the PET was depolymerized, obtaining the terephthalic acid and the reaction that obtained better conversion and better time was the sodium hydroxide of higher concentration.

Keywords: Polyethylene terephthalate, Chemical treatment, Polymers

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura química do PET	19
Figura 2 - Reação da síntese do PET a partir do EG e AT	20
Figura 3 - Reação geral de esterificação	20
Figura 4 - Reação geral de transesterificação	21
Figura 5 - Mecanismo de reação de metanólise do PET	23
Figura 6 - Mecanismo de reação de glicólise.....	23
Figura 7 - Reação de hidrólise do PET	24
Figura 8- Estrutura Molecular do Ácido Tereftálico.....	25
Figura 9- Fluxograma de despolimerização do PET.....	36
Figura 10- PET cortado e início da reação de despolimerização.....	37
Figura 11 - Resfriamento da reação e processo de filtração á vácuo.....	37
Figura 12- Lavagem para retirada do ácido sulfúrico.....	37
Figura 13 - AT purificado após lavagem	37
Figura 14 - Ácido Tereftálico purificado e seco	38
Figura 15 - Gráfico de Pareto para ensaios de despolimerização do PET.....	43
Figura 16- Curva DSC para Amostra de PET.....	49
Figura 17 - Curva DSC para amostra de PET hidrolisado purificado.....	50
Figura 18 -Curva DSC para Amostra de PET Hidrolisado não Purificado.....	50

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Materiais e Reagentes	35
Tabela 2 - Matriz de ensaios do planejamento fatorial 2 ² incluindo os pontos centrais	47
Tabela 3 - Níveis reais e codificados das variáveis do planejamento fatorial 2 ²	42
Tabela 4 - Análise de variância para 2 fatores	42
Tabela 5 - Tabela de Rendimento dos ensaios.....	42

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ABIPET: Associação Brasileira da Indústria do PET

AT: Ácido tereftálico

BHET: Bis-hidroxietil tereftalato

CEMPRE: Compromisso empresarial para reciclagem

DMT: Dimetil tereftalato

DSC: Calorimetria diferencial de varredura

EG: Etileno glicol

FTIR: Infravermelho por transformada de Fourier

HCl: Ácido clorídrico

H₂SO₄: Ácido sulfúrico

PET: Politereftalato de etileno

RMN: Ressonância magnética nuclear

NaOH: Hidróxido de Sódio

PE: Polietileno

PVC: Poli (Cloro de Vinila)

PP: Polipropileno

TGA: Análise termogravimétrica

Sumário

CAPITULO 1	15
1 INTRODUÇÃO.....	16
1.1 OBJETIVOS.....	17
1.1.1 Objetivo geral	17
CAPITULO 2	18
2 REVISÃO DA LITERATURA	19
2.1 Polímero	19
2.1.1 Politereftalato de Etileno	20
2.2 Reciclagem do PET	22
2.2.1 Reciclagem Química (Despolimerização)	23
2.2.1.2- Glicólise	24
2.2.1.3 Hidrólise	25
2.2.2.1 Hidrólise Alcalina.....	26
2.3 Ácido Tereftálico.....	26
CAPITULO 3	28
3. Estado da Arte	29
CAPITULO 4	31
4 ESTADO DA TÉCNICA	32
CAPITULO 5	34
5 METODOLOGIA.....	34
5.1 Materiais e Reagentes.....	35
5.2 Analise Térmica.....	39
5.2.2 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	39
5.3 Planejamento e Programas utilizados.....	40
5.3.1 Planejamento Fatorial e Análise de dados.....	40
5.3.2 Planejamento fatorial 2^k	40
5.3.3 Análise da variância (ANOVA)	42
CAPITULO 6	43
6 RESULTADOS	44
6.1 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	46
CAPITULO 7	49
7 CONSIDERAÇÕES FINAIS	50
REFERÊNCIAS	51

CAPITULO 1

INTRODUÇÃO

1 INTRODUÇÃO

As macromoléculas chamadas de polímeros, poli (muitos) e mero (unidades), são formadas pela união de unidades químicas ligadas covalentemente, que se repetem ao longo da cadeia polimérica. Os polímeros podem ser naturais, como as fibras de algodão, a celulose, a seda etc., ou sintéticos, como o politereftalato de etileno (PET), o polietileno (PE), o poliestireno (PS), o polipropileno (PP), o poli(cloreto de vinila) (PVC) etc. Os polímeros sintéticos ainda podem ser classificados como plásticos (grego plastikos), são materiais adequados à moldagens e são divididos em termoplásticos e termofixos, borrachas e fibras, nos quais o PET é um desses materiais. (SPINACÉ e DE PAOLI, 2005).

O Politereftalato de Etileno (PET) é um polímero termoplástico, da família dos poliésteres. A caracterização como termoplástico confere a este material a possibilidade de reprocessamento por diversas vezes, pois quando submetido ao aquecimento, o PET amolece e se funde, podendo ser novamente moldado sem perda de propriedades. Além disso, possui resistência mecânica e química, sendo desta forma, o plástico mais aplicado na fabricação de garrafas, embalagens para bebidas carbonatadas, águas, sucos, entre outros (ABIPET, 2010).

Atualmente 90 % do consumo nacional é representado pelos termoplásticos: PP, PS, PET, PVC e PE. O PE é classificado como polietileno de alta densidade (PEAD) e polietileno de baixa densidade (PEBD). Dentre esses, os principais polímeros encontrados nos lixões urbanos são o PEAD, o PEBD, o PVC e o PET, sendo que os PET's apresentaram maiores índices de crescimento nos últimos anos, devido principalmente a suas propriedades de atoxidade e baixa permeabilidade a umidade, e a gases, em especial ao dióxido de carbono (CO₂) e ao oxigênio (O₂), sendo largamente aplicados nas confecções de garrafas para bebidas carbonatadas (PIVA e WIEBECK, 2004).

As características principais, que fazem com que a utilização do PET, seja de grande importância é sua transparência e brilho; leveza e resistência; inquebrável e seguro; barreira a gases em bebidas carbonatadas; inerte; acondiciona maiores volumes; sistema de fechamento que assegura total higiene e preservação do produto, evitando desperdícios, além de ser 100% reciclável. (ROSMANINHO, 2005)

Porém, o PET, que é um poliéster, podem ser degradados por vias químicas. A reciclagem química reprocessa plásticos transformando-os em petroquímicos básicos, que são monômeros ou misturas de hidrocarbonetos. Estes servem como matéria-prima, em refinarias ou centrais petroquímicas, para a obtenção de produtos nobres de elevada qualidade. Assim, este processo tem como objetivo a recuperação dos componentes químicos individuais para serem reutilizados como produtos químicos ou para a produção de novos plásticos com a mesma qualidade de um polímero original. Além disso, essa reciclagem permite tratar misturas de plásticos, reduzindo custos de pré-tratamento, custos de coleta e seleção (PLASTIVIDA, 2009).

Vários estudos sobre o processo de despolimerização do PET via hidrólise alcalina tem sido realizado. Com isso, o presente trabalho tem como objetivo principal, realizar um estudo, onde buscou-se, técnicas de despolimerização via hidrólise alcalina, nos quais mostra a melhor maneira de otimizar esse processo de reciclagem.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

Despolimerizar o politerifalato de etileno (PET), pós-consumo via hidrólise básica, tendo em vista a obtenção do ácido tereftálico, que é um subproduto de alto valor agregado.

1.1.2 Objetivo específico

- ✓ Investigar a reação de despolimerização via hidrólise alcalina, com o intuito de otimizar este processo;
- ✓ Caracterizar por Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), Análise Termogravimétrica (TG), os componentes participantes da despolimerização via hidrólise básica;
- ✓ Analisar o rendimento em relação a variação da concentração e temperatura.

CAPITULO 2

REVISÃO DA LITERATURA

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Polímero

A palavra polímero origina-se do grego poli(muitos) e mero (unidade de repetição). De acordo com Canevarolo Jr. (2010), um polímero é uma macromolécula composta por muitas unidades de repetição denominadas meros, ligadas por ligação covalente. A matéria-prima de um polímero é o monômero, isto é, uma molécula com uma unidade de repetição. Além de serem classificados em naturais, como as fibras de algodão, a celulose, a seda etc., ou sintéticos, como o poli(tereftalato de etileno) (PET), o polietileno (PE), o poliestireno (PS), o polipropileno (PP), o poli(cloreto de vinila) (PVC) etc. Os polímeros sintéticos ainda podem ser classificados como plásticos (grego plastikos), são materiais adequados à moldagens e são divididos em termoplásticos e termofixos, borrachas e fibras, nos quais o PET é um desses materiais. (SPINACÉ e DE PAOLI, 2005).

Os polímeros podem ser classificados de diversas formas, como quanto a sua ocorrência, seu comportamento mecânico, quanto a obtenção, tipo de cadeia e se tem mais de uma unidade de repetição entre outros. Dentre essas classificações, as de maior interesse para o presente trabalho é quanto ao tipo de cadeia e ao comportamento mecânico. (DE PAOLI, 2008)

Uma cadeia polimérica pode apresentar-se de várias maneiras, estruturalmente falando:

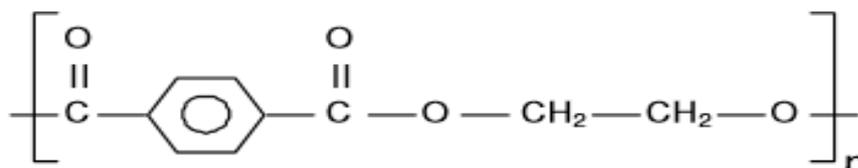
- Cadeias lineares – Ocorre quando a cadeia polimérica é constituída apenas por uma cadeia principal. Acontece quando a formação do polímero envolve um monômero bifuncional (como é o caso do processo de obtenção do PET);
- Cadeias ramificadas – Quando existem alguns prolongamentos que partem da cadeia polimérica principal;
- Cadeias com ligações cruzadas – Podem ser chamadas também de cadeias reticuladas. Ocorre quando as cadeias poliméricas estão ligadas entre si através de segmentos de cadeia unidas por ligações covalentes;

De acordo com as características do monômero é possível dividir os polímeros em três grandes classes: Plásticos, Elastômeros (borrachas) e Fibras.

- Plásticos – Pode ser definido, sob o ponto de vista mecânico, como um material polimérico que se apresenta em estado sólido na temperatura de utilização. Podem ser divididos em duas subcategorias:
- Termoplásticos – Plásticos com cadeia polimérica linear ou pouco ramificada e que sobre um grande aumento na temperatura, amolecem e se liquefazem de maneira que podem ser moldados nessas condições e, quando o material resfria, o plástico tomará a forma do molde. Esse processo pode ser repetir várias vezes e por isso os termoplásticos são recicláveis (exemplos: PE, PP, PET e PVC);
- Termofixos – são plásticos que são maleáveis apenas no momento de sua fabricação, sendo que depois não é possível remodelá-los, eles se decompõem. Não é possível remodelá-los porque suas macromoléculas formam ligações em todas as direções do espaço, formando uma rede tridimensional chamada de reticulado. Os polímeros termorrígidos são infusíveis e insolúveis em solventes orgânicos comuns. Não são recicláveis (exemplos: baquelite e araldite);
- Elastômeros – São substâncias, cuja cadeia polimérica apresenta uma baixa densidade de ligações cruzadas e por isso conseguem, diante de uma tensão, deformar-se até duas vezes o comprimento inicial, e são capazes de voltar ao tamanho normal, quando a tensão já não existe (Exemplo: borracha vulcanizada).
- Fibras – São termoplásticos orientados pelo eixo principal da fibra. Essa orientação confere um acréscimo à resistência mecânica dessa classe de materiais. (Exemplos: PET e Poliacrilonitrila - PAN).

2.1.1 Politereftalato de Etileno

O PET é um poliéster termoplástico formado a partir do ácido tereftálico (AT) e do etilenoglicol (EG), a caracterização como termoplástico confere a este material a possibilidade de reprocessamento por diversas vezes, pois quando submetido ao aquecimento, o PET amolece e se funde podendo ser novamente moldado sem perda de propriedades. Além disso, possui resistência mecânica e química, sendo desta forma, o plástico mais aplicado na fabricação de garrafas, embalagens para bebidas carbonatadas, água, sucos, entre outros (ABIPET, 2012). Desta forma, pode-se ver a estrutura química do PET que está sendo apresentada na Figura 1.

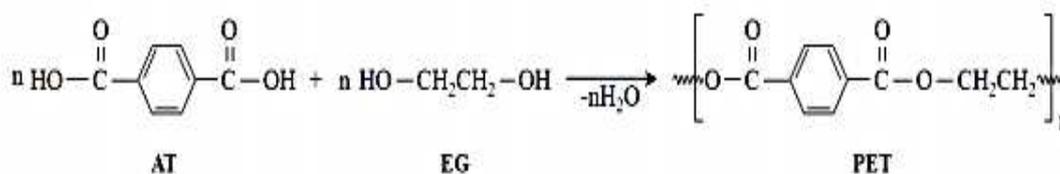
Figura 1- Estrutura química do PET

Fonte: MENDES E MANO, (1999)

Segundo a ABIPET (2010), as embalagens PET representam uma alternativa que viabiliza as necessidades do consumidor além da proteção ambiental.

As características principais, que fazem com que a sua utilização seja de grande importância é sua transparência e brilho; leveza e resistência; inquebrável e seguro; barreira a gases em bebidas carbonatadas; inerte; acondiciona maiores volumes; sistema de fechamento que assegura total higiene e preservação do produto, evitando desperdícios, além de ser 100% reciclável (ROSMANINHO, 2005).

O PET é obtido por condensação, através da reação entre o ácido tereftálico (AT) ou dimetil tereftalato (DMT) e o etileno glicol como é ilustrada na Figura 2.

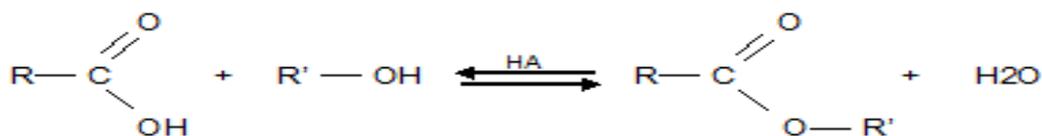
Figura 2-Reação do PET a partir do EG e AT

Fonte: BENTES, (2008)

O PET pode ser sintetizado de duas formas: a partir da reação entre um ácido carboxílico e um álcool (esterificação) ou da reação entre um éster e um álcool (transesterificação) (MANO ET AL. 2004).

Na reação de Esterificação Ocorre uma reação de condensação na qual, ácidos carboxílicos reagem com álcoois formando ésteres, seguindo a reação geral apresentada na Figura 3 (MANO et al. 2004).

Figura 3-Reação Geral da Esterificação

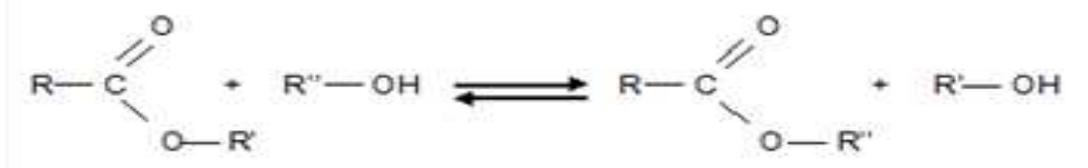


Fonte: SOLOMONS e FRYHLE, (2000).

Essas reações são catalisadas por ácidos e desenvolvem-se lentamente na ausência de ácidos fortes, entretanto, quando um ácido ou um álcool são refluxados com pequena quantidade de ácido sulfúrico concentrado ou ácido clorídrico o equilíbrio é alcançado em poucas horas. Um excesso do ácido carboxílico ou do álcool, baseados no reagente limitante, e até mesmo, a remoção da água formada no meio reacional contribuem para o aumento do rendimento da reação de esterificação (SOLOMONS e FRYHLE, 2000).

A Transesterificação é uma reação de um éster com um álcool formando outro éster e outro álcool conforme ilustrado na Figura 4. Esta reação pode ser catalisada por ácidos (H_2SO_4 ou HCl anidro) ou por bases. Para obter bons rendimentos nesta reação pode-se utilizar álcool em excesso, ou então remover um dos produtos da reação à medida que ele se forma, para que desta maneira o equilíbrio seja deslocado para o sentido da formação do produto e ocorra completo esgotamento dos reagentes (MORRISON e BOYD, 1993).

Figura 4 - Reação geral da Transesterificação



Fonte: MORRISON et al. (1993).

2.2 Reciclagem do PET

Segundo a Associação Brasileira da Indústria do PET (2018), através do censo 2015, pode-se perceber que houve uma queda na evolução da reciclagem do PET em 2015 quando comparado aos anos anteriores 2012 e 2014. Essa queda pode ser associada à baixa atividade econômica e drástica redução do preço do petróleo. Os setores que são grandes consumidores do PET reciclado tiveram quedas de quase 50% de suas atividades, o que também refletiu negativamente sobre a queda da reciclagem do PET.

Devido a perda da qualidade dos materiais vindos da reciclagem mecânica do PET, a reciclagem química vem despertando grande interesse pela comunidade científica. Tendo em vista que, os produtos derivados da reciclagem química do PET apresentam grande versatilidade de aplicação econômica.

A reciclagem química pode ser aplicada em praticamente todos os resíduos de polímeros de condensação, como poliésteres (PET), poliamidas (náilon) e polímeros produzidos por adição como o poliuretano, os quais são muito vulneráveis a clivagem da cadeia polimérica. (LORENZETTI et al., 2006; ROSMANINHO, 2005; PIVA e WIEBECK, 2004).

Desta forma, o acúmulo desse material na natureza só aumenta a cada dia. O descarte inadequado, e a demora na decomposição traz grandes prejuízos ao ambiente. Por isso, a grande importância no investimento da reciclagem que tem algumas vertentes, como reciclagem energética, reciclagem mecânica e uma das quais ganha destaque é a reciclagem química, devido a sua grande rentabilidade para a indústria. (ROSMANINHO, 2005)

2.2.1 Reciclagem Química (Despolimerização)

A reciclagem química é definida como o processo que provoca à despolimerização total ou parcial do polímero. Os monômeros podem ser repolimerizados para recompor o polímero original. Em outras palavras, a reciclagem química é uma tecnologia avançada que transforma polímeros plásticos em moléculas menores, majoritariamente líquidos ou gases. O produto final, além de poder gerar novamente o polímero original, pode ser usado como combustível (GOODSHIP. V ,2007)

Polímeros de condensação como o PET e o nylon passam por degradação para produzir unidades monoméricas, ou seja, matéria-prima ou monômeros reciclados. A principal vantagem da reciclagem química é a possibilidade de tratamento heterogêneo de polímeros contaminados com limitado uso de pré-tratamento (AL-SALEM *et al.* 2009).

A reciclagem de lixo sólido plástico através de rota química pura pode ser resumida pelas seguintes tecnologias: hidrólise, glicólise, aminólise, metanólise. (AL-SALEM et al. 2009).

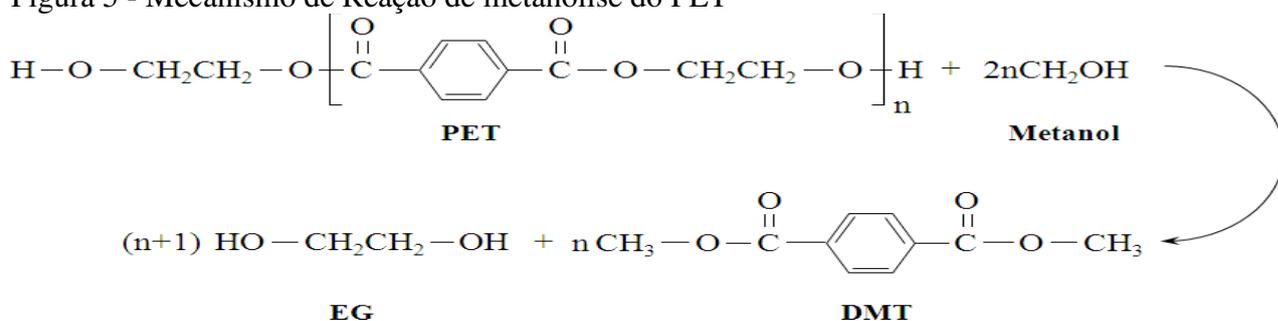
O processo de reciclagem química para o PET foi implementado aproximadamente em paralelo com a manufatura do polímero em escala comercial. Isto se confirma pela grande quantidade de patentes que surgiram a partir de 1950. Inicialmente, a reciclagem química encontrou uma aplicação, uma maneira de utilizar os resíduos resultantes no ciclo de produção do PET. Em tempo, uma mudança no consumo da estrutura do PET, além de uma mudança de consciência, causou a ênfase para ser colocada na reciclagem de lixo pós-consumo (PASZUN e SPYCHAJ, 1997).

Por razões históricas e práticas, os processos de degradação química do lixo de PET são usualmente divididos como: metanólise, glicólise, hidrólise, amonólise, aminólise e outros processos. Metanólise e glicólise são aplicados principalmente em escala comercial. Nos últimos anos aumentou o interesse na produção de produtos intermediários oligoméricos de componentes especializados da indústria química advindos do lixo do PET (PASZUN e SPYCHAJ, 1997).

2.2.1.1- Metanólise

No processo de metanólise ocorre a despolimerização do PET por sólvólise, onde o agente despolimerizante é o metanol e os produtos obtidos na metanólise total são o EG e DMT como mostrado na Figura 5 (LORENZETTI, 2006)

Figura 5 - Mecanismo de Reação de metanólise do PET



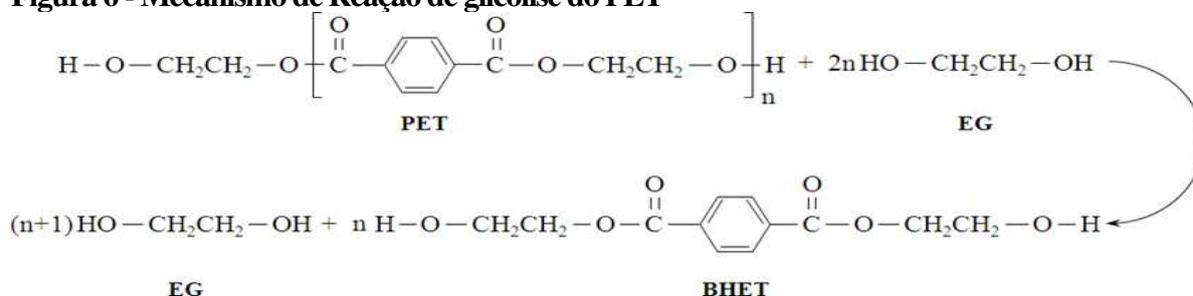
Fonte: ASSIS (2004)

2.2.1.2- Glicólise

De acordo com PASZUN E SPYCHAJ (1997), a glicólise é classificada como o segundo método mais importante de reciclagem química do PET. Este processo consiste na despolimerização do PET, utilizando como agente despolimerizante o próprio EG, levando a formação de outros diésteres. Quando a glicólise ocorre de maneira total, produz o BHET como mostrado na Figura 6. Entretanto, quando a glicólise é parcial,

são produzidos oligômeros que são utilizados na preparação de resinas poliésteres insaturadas, resinas alquídicas e poliuretanas.

Figura 6 - Mecanismo de Reação de glicólise do PET

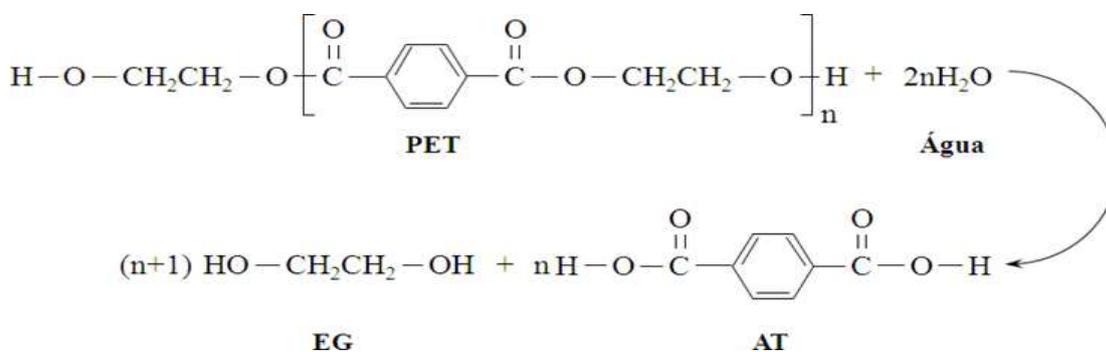


Fonte: ASSIS (2004)

2.2.1.3 Hidrólise

A hidrólise do PET é o processo de reciclagem química que consiste em uma desesterificação, utilizando como agente despolimerizante a própria água, tendo como produtos AT e o EG (LORENZETTI, 2006). A Figura 7 ilustra o mecanismo de hidrólise do PET.

Figura 7 - Mecanismo da reação de hidrólise do PET



Fonte: ASSIS (2004)

Os processos hidrolíticos podem ser conduzidos em diferentes meios reacionais comumente conhecidos como: hidrólise ácida, hidrólise básica e hidrólise neutra. (BENTES, 2008).

A hidrólise ácida pode ser realizada utilizando-se diversos ácidos minerais, sendo o ácido sulfúrico o mais comum. O mecanismo da hidrólise ácida consiste primeiramente na protonação do oxigênio carbonílico, seguido de um ataque nucleofílico à carbonila pela água presente, e posterior rompimento da ligação C-O. Em seguida ocorre desprotonação e reconstituição da carbonila, e a protonação do alcóóxido liberado (PASZUN, D.; SPYCHAJ, T., 1997).

A hidrólise básica do PET geralmente, ocorre em soluções aquosas de hidróxido de sódio de concentração entre 4 – 20 % massa, podendo ainda usar aminas com constante de dissociação superior a 10^{-5} , como catalisadores da reação (BENTES, 2008).

A reação de hidrólise em meio alcalino consiste no mecanismo descrito por um ataque nucleofílico da hidroxila, fornecida pela base, à carbonila seguido de reestruturação da ligação C=O e conseqüentemente, a cisão da ligação CO do éster, liberando o alcóoxido, que por sua vez remove um hidrogênio da água ou do próprio ácido liberado, formando um álcool e um carboxilato. Os produtos finais obtidos da hidrólise básica de PET são o EG e tereftalato de sódio, respectivamente (ROSMANINHO, 2005 e ASSIS, 2004).

2.2.2.1 Hidrólise Alcalina

O processo da hidrólise alcalina utiliza normalmente hidróxido de sódio (4 – 20% em massa), podendo utilizar aminas como catalisador dura de 3 a 5h de reação em temperaturas entre 210 – 250°C e pressões entre 1,4 – 2 MPa (PASZUN E SPYCHAJ, 1997).

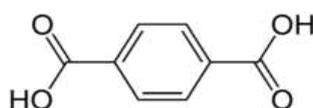
Segundo (FONSECA, TALITHA GRANJA ET.AL, 2014) foram investigados certos parâmetros que influenciam a reação de despolimerização do PET pós-consumo via hidrólise alcalina, a fim de obter o AT. Os ensaios foram realizados à temperatura de 70 °C, variando a concentração da solução de hidróxido de sódio e o tempo de reação. Os melhores resultados foram obtidos para concentração de NaOH 10,82 mol L⁻¹ e tempo de reação de 9 h. Conseqüentemente, foi possível comprovar a viabilidade do processo, uma vez que as análises por infravermelho e Ressonância Magnética Nuclear confirmaram a obtenção do AT em todas as reações realizadas.

Desta forma, foi possível comprovar a viabilidade da reciclagem química do PET a uma temperatura inferior a 100 °C. A concentração da solução de NaOH e o tempo de reação foram analisados quanto a suas influências na reação. Observou-se que o rendimento depende diretamente desses parâmetros. Portanto, o melhor resultado, 92,37%, foi obtido utilizando a maior concentração de NaOH (10,82 M) e maior tempo de reação (9 h) na temperatura de 70 °c.

2.3 Ácido Tereftálico

O ácido tereftálico (AT) possui fórmula química $C_6H_4(COOH)_2$, peso molecular $166,13 \text{ g/mol}^{-1}$ e fórmula estrutural dada pela Figura 8. O AT é geralmente produzido a partir da oxidação catalítica do para-xileno e o efluente decorrente de sua produção apresentam mesmo com o maior contaminante entre outros compostos tóxicos como o ácido isoftálico e o ácido benzóico (PILLAI et al., 2009, POPHALI et al., 2007). Sua solubilidade em água é igual a 15 mg L^{-1} a $10 \text{ }^\circ\text{C}$ e aumenta para 30 mg L^{-1} a 25°C . A solubilidade aumenta muito quando o AT é neutralizado com uma base, formando o sal orgânico (HAN et al., 2009; ASHRAF et al., 2010).

Figura 8 - Estrutura molecular do ácido tereftálico



Fonte: SHAFAEI *ET AL.*, (2010)

Segundo MANO (2000), a caracterização do ácido tereftálico, assim como o seu grau de pureza pode ser averiguada através da cromatografia em fase gasosa e espectroscopia na região do infravermelho.

CAPITULO 3

ESTADO DA ARTE

3. Estado da Arte

Segundo FONSECA, et al, (2014) foram investigados certos parâmetros que influenciam a reação de despolimerização do PET pós-consumo via hidrólise alcalina, a fim de obter o AT. Os ensaios foram realizados à temperatura de 70 °C, variando a concentração da solução de hidróxido de sódio e o tempo de reação. Os melhores resultados foram obtidos para concentração de NaOH 10,82 mol L⁻¹ e tempo de reação de 9 h. Conseqüentemente, foi possível comprovar a viabilidade do processo, uma vez que as análises por infravermelho e Ressonância Magnética Nuclear confirmaram a obtenção do AT em todas as reações realizadas.

Segundo MÄHLMANN et. al, (2012), foram utilizadas duas técnicas para a dissolução em glicose e a hidrólise sendo assim, possível afirmar que a reciclagem do PET é uma alternativa viável para minimizar o impacto ambiental causado pela contaminação em lixões, aterros sanitários ou rios, tendo em vista que das técnicas utilizadas analisou-se que através da glicólise do PET, a pressão atmosférica, verificou-se que é possível a obtenção de Bis-hidroxietil tereftalato (BHET), com altos rendimentos em tempos relativamente curtos, para o dietileno glicol. Na reação de hidrólise constatou-se que é possível obter ácido tereftálico, apresentando forte dependência no tempo de reação que é de no mínimo 6h para altos rendimentos e na metodologia de purificação.

De acordo com ZANIM MARIA, (2002) despolimerização de poli (tereftalato de etileno) – PET - em água pura e em soluções aquosas 7,5M de ácido acético, ácido sulfúrico, acetato de sódio e hidróxido de sódio foi testada a 100°C e pressão atmosférica, como objetivo de obter ácido tereftálico. Foram ainda quantificadas diferenças relativas à influência do tamanho de partícula na velocidade da reação. Água pura e soluções de ácido acético e acetato de sódio praticamente não degradaram o PET em cinco dias de reação, enquanto a solução de ácido sulfúrico permitiu 80% de despolimerização no período. A reação com solução de hidróxido de sódio foi considerada a melhor, pois despolimerizou 95% do PET de granulometria maior (entre 2mm e 1,199mm) em 7 horas e 98% do PET de granulometria menor (inferior a 1,19mm) em 5 horas. Desta última reação o ácido tereftálico foi obtido, purificado e submetido a ensaios de caracterização, cujos resultados foram semelhantes aos do ácido tereftálico petroquímico (pureza superior a 99%).

MANCINI e ZANI (2002), realizaram estudo de hidrólise do PET em diversos meios reacionais e verificaram que o máximo de reatividade alcançada foi de 98 %, a qual ocorreu em solução de hidróxido de sódio (NaOH) 7,5 mol L⁻¹, meio básico, à temperatura de 100 °C, sob pressão atmosférica e tempo de reação de 5 horas sob agitação magnética constante.

Em outro estudo realizado por CURTI e RUVOLO FILHO (2006), a despolimerização do PET pós-consumo em meio alcalino para a obtenção do AT, apresentou rendimento de 99 %, sob pressão atmosférica e temperatura de 170 °C, com tempo de reação de 10 min e sob agitação magnética. Sendo que, o único solvente usado no processo foi o EG.

CAPITULO 4

ESTADO DA TÉCNICA

4 ESTADO DA TÉCNICA

O documento PI0400074-9, FILHO e SOARES, (2005), revelam "Processo de regeneração do ácido tereftálico (TPA) a partir da reação de despolimerização do politereftalato de etileno reciclado via hidrólise alcalina em meio de etilenoglicol (EG) puro". Nele descreveram um processo químico de regeneração do ácido tereftálico (AT) a partir da reação de despolimerização do PET reciclado via hidrólise alcalina em meio de etilenoglicol (EG) puro que, de acordo com as suas características gerais, possui como princípio básico à formação de um processo próprio e específico para obtenção de ácido tereftálico (AT) diretamente a partir da reação de hidrólise alcalina do PET em meio etilenoglicol (EG) puro, à pressão atmosférica, nas temperaturas máximas atingidas por cada mistura.

O pedido PI0402976-3, RUBIRA, et al. (2005), "Processo de reciclagem de embalagens PET pós-consumo através de despolimerização utilizando condições supercríticas e dispositivo para efetuar o processo". Particularmente um processo de reciclagem química do polímero poli tereftalato de etileno (PET), onde a reciclagem química, também conhecida como recuperação de resinas, compreende a despolimerização dos polímeros, a recuperação e a purificação dos monômeros originais, podendo com isso ser novamente polimerizados para a fabricação de novas embalagens plásticas primárias, bem como de outros materiais. A invenção aqui proposta apresenta uma metodologia e sistema simples (utiliza apenas um balão volumétrico de duas bocas em uma chapa aquecedora e sistema de refluxo), rápidos (2h de reação), eficientes (85% de rendimento para garrafas PET incolores e verdes), sem necessidade de montar um sistema operacional complexo e específico para a manutenção da reação.

Na patente EP1437377, VANINI, (2014) apresenta um método para reciclagem de garrafas PET compreendendo 18 etapas, incluindo despolimerização, polimerização, policondensação e repolimerização. É apresentado um método para a obtenção de um polímero de resina de garrafa PET a partir de resíduos contendo politereftalato de etileno como o componente principal. Os fragmentos de PET são dissolvidos em éster tereftalato de dimetileno (DMT) e através de reações químicas do DMT recuperado, obtêm o ácido tereftálico (AT). Contudo essa metodologia requer 18 etapas, o que aumenta o tempo de operação quando comparado com a nova patente proposta que

necessita apenas de 4 etapas [I) mistura de PET/NaOH/CTAB em aquecimento e agitação; II) precipitação do AT com H₂SO₄; III) resfriamento e IV) secagem] para obtenção do AT. Outro fator é que quanto maior o número de etapas em um processo químico, maior a probabilidade de perdas do produto (rendimento). Assim, a nova patente proposta mostra-se mais eficiente com relação ao custo/benefício, por apresentar um número menor de etapas e um sistema de operação simples (utiliza apenas um balão volumétrico de duas bocas em uma chapa aquecedora e sistema de refluxo) e rápido (2h de reação), com um rendimento de 85% para garrafas PET incolores e verdes. Desta forma, a modalidade da invenção descrita neste documento apresenta vantagens consideráveis frente ao estado da técnica.

A principal vantagem da técnica proposta na presente modalidade de invenção, frente ao estado da técnica, está na utilização do CTAB como catalisador das reações químicas de despolimerização do PET. Desta forma, o presente documento propõe um novo processo de reciclagem química do PET em meio alcalino (reação de hidrólise) usando um tensoativo catiônico brometo de hexadeciltrimetilamônio, CTAB, para recuperação do ácido tereftálico (AT) de forma rápida e eficiente, reduzindo assim, o custo reacional.

A presente patente 102014003709-8 SANTOS OLIVEIRA et. al (2015) apresenta o processo de produção de ácido tereftálico a partir da reciclagem química de Poli(tereftalato de etileno) - PET - por hidrólise básica via tensoativos catiônicos, que são catalisadores de transferência de fase do tipo sais de amônio quaternário. A técnica desenvolvida favoreceu a síntese de ácido tereftálico com elevados rendimentos e grau de pureza igual a 98%. O ácido tereftálico sintetizado apresenta um grande número de aplicações, desde precursor para diversos compostos orgânicos, assim como na produção de novos poliésteres, que podem ser utilizados em diversas aplicações, por exemplo, como catalisadores poliméricos e na confecção de membranas catiônicas, aplicadas como eletrólitos sólidos em células a combustível.

CAPITULO 5

METODOLOGIA

5 METODOLOGIA

Os procedimentos experimentais, foram desenvolvidos no Laboratório Integrado de Engenharia e Processos (LIEP) pertencente à Unidade Acadêmica de Engenharia Química (UAEQ) do Centro de Ciências e Tecnologia (CCT) da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

5.1 Materiais e Reagentes

A Tabela 1 mostra os materiais e reagentes, utilizados para a realização da reação de despolimerização do PET para obtenção do ácido tereftálico.

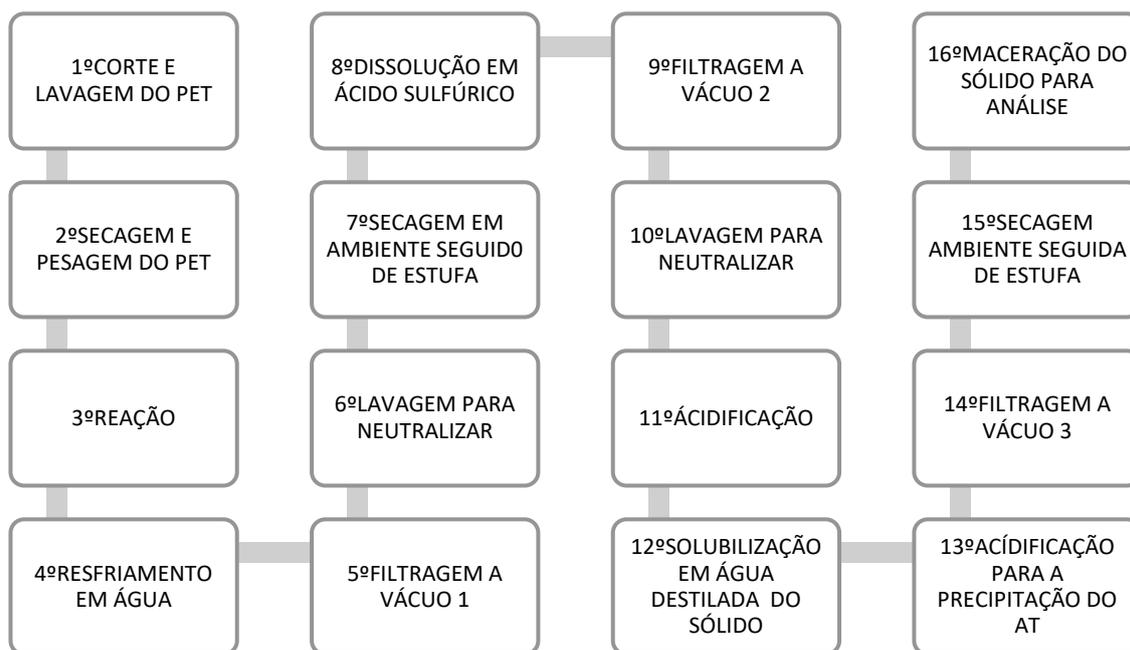
Tabela 1: Materiais e Reagentes

MATERIAIS	REAGENTES
Erlenmeyer 100ml	Hidróxido de Sódio
Agitador magnético	PET
Béquer 500mL	Água destilada
Bomba á vácuo	Ácido clorídrico
Termômetro a laser	Óleo de soja
Chapa aquecedora	Ácido Sulfúrico para teste de viscosidade
Tesoura	-----
Kitassato	-----
Funil de com placa de vidro	-----
Proveta	-----
Fita de Ph	-----

Fonte : a autora

A Figura 9, mostra o fluxograma das etapas de despolimerização do PET e em seguida, as etapas são descritas.

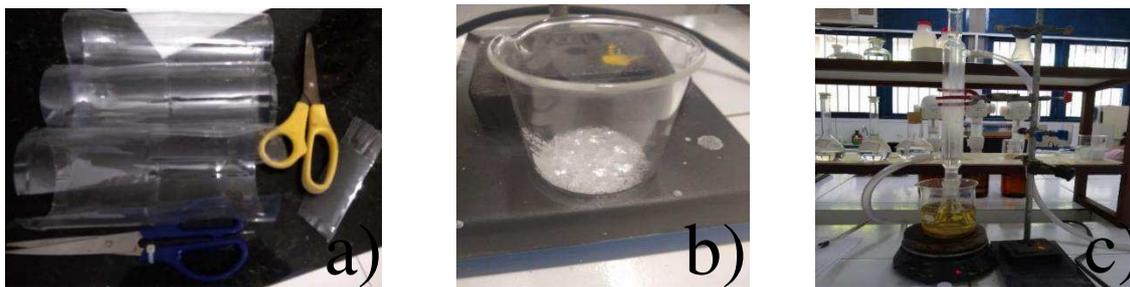
Figura 9 - Fluxograma de despolimerização do PET



Fonte: a Autora

Para a realização do experimento inicialmente utilizou-se de 3 garrafas PET's, provenientes de bebidas carbonadas que as mesmas foram lavadas com água corrente e em seguida com água destilada e cortadas com uma tesoura. Utilizou-se a parte intermediária, onde o gargalo, rótulo e o fundo foram descartados (Figura 10a). Logo após foram cortadas em tamanhos que chegam aproximadamente 4 mm. Em seguida pesou-se 2,5g do PET (Figura 10b) que o mesmo seria adicionado a uma solução de hidróxido de sódio de 50ml com concentrações de 10M, 7,5M e 5M, que seria agitada o auxílio de um peixinho magnético, essa solução foi colocada em um banho de óleo de soja com o intuito de manter a temperatura desejada constante. Como está apresentado na Figura 10 c.

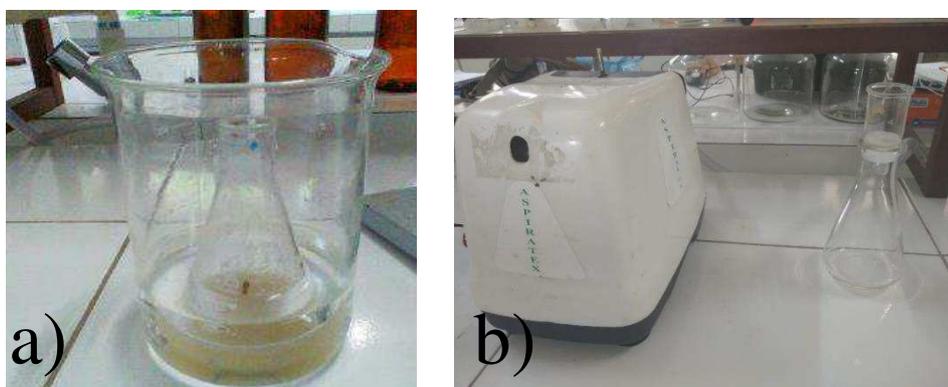
Figura 10- PET cortado e início da reação de despolimerização.



Fonte: a autora

Logo, após o término da reação, retirou-se o balão do banho de óleo no qual tem a função de manter a temperatura do sistema e colocou-se em banho maria a temperatura ambiente para o resfriamento do mesmo, minimizando a liberação de gases provenientes da reação, como é mostrado na Figura 11(a), em seguida, separou-se a fase líquida da fase sólida por meio da filtração a vácuo, mostrado na Figura 11(b). Para tal procedimento, utilizou-se um frasco de kitassato acoplado a um funil de placa de vidro com abertura de $4\ \mu\text{m}$.

Figura 11 - Resfriamento da reação e processo de filtração a vácuo.



Fonte: a Autora

Logo após a filtração, lavou-se o material retido no funil (ácido tereftálico disódico + PET) com água destilada até $\text{pH} = 7,0$, tendo em vista que o meio apresentava-se alcalino. Com isso, retirou-se os resquícios de hidróxido de sódio, secou-se o sólido lavado, durante 24 horas a temperatura ambiente sob a bancada, e em seguida na estufa durante 3 horas a 120°C . A fase líquida foi reservada para posterior recuperação do etileno glicol, enquanto isso, dissolveu-se o sólido em 50 mL de ácido

sulfúrico a 7,5 mol/L, até pH = 1, logo após, filtrou-se a mistura. A Figura 12 apresentada a seguir, mostra o processo de lavagem para a retirada do ácido sulfúrico.

Figura 12 -Lavagem para retirada do ácido sulfúrico



Fonte: a Autora

Lavou-se o sólido retido com 50 mL de água destilada até aproximadamente pH= 7,0 e em seguida, solubiliza-se o sólido com 80ml de água destilada.

Acidificou-se a fase líquida para a purificação com ácido clorídrico com 30 ml a 1mol/L, dessa forma obteve-se o AT purificado.

Lavou-se o meio filtrado e o sólido com 110ml de água destilada até pH = 6,0 para a retirada do ácido, como está sendo apresentado na Figura 13.

Figura 13 -AT purificado após a lavagem



Fonte: a Autora

Em seguida, secou-se o sólido a temperatura ambiente e em seguida em estufa a temperatura de 150°C, logo após, separou-se o sólido obtido (Figura 14) e calculou-se o rendimento e realizou-se a caracterização por FTIR, DSC e TG. As caracterizações foram realizadas no Laboratório de Avaliação e desenvolvimento de biomateriais do Nordeste (CERTBIO), localizado na Universidade Federal de Campina Grande.

Figura 14 - Ácido Tereftálico Purificado e seco



Fonte: a Autora

5.2 Análise Térmica

5.2.2 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

A técnica DSC permite observação do fluxo de calor em uma amostra em relação a uma referência, enquanto elas são submetidas a um programa controlado de temperatura. Quaisquer mudanças endotérmicas ou exotérmicas que ocorram na amostra durante a análise são observadas. Informações típicas obtidas através de DSC são: Temperatura de fusão (T_f), temperatura de cristalização (T_c), temperatura de mudança de fase cristalina e temperatura de transição vítrea (T_g). Esta última, de grande importância no caso dos polímeros. (ROSMANINHO, 2005)

5.3 Planejamento e Programas utilizados

5.3.1 Planejamento Fatorial e Análise de dados

Barros Neto (2001) afirma que é muito comum, quando necessita-se avaliar várias propriedades ao mesmo tempo, elas serem afetadas por um grande número de fatores experimentais, sendo assim, para evitar esse tipo de problema, a primeira etapa a ser seguida é decidir quais são os fatores interferentes e a influência das variáveis controladas pelo experimentador, assim como, as respostas de interesse. Esses fatores podem ser qualitativos ou quantitativos. Por meio do objetivo do experimento, é possível optar pelo tipo de planejamento mais adequado. O planejamento fatorial é uma ferramenta estatística que permite determinar se as variáveis escolhidas a serem estudadas em um sistema têm ou não influência sobre a resposta desse sistema.

5.3.2 Planejamento fatorial 2^k

O planejamento 2^k , segundo Barros Neto (2001), é o mais simples, pois consiste no estudo dos fatores que possuem apenas dois níveis, exigindo a realização de $2 \times 2 \times \dots \times 2 = 2^k$ ensaios distintos, recebendo, por isso o nome de planejamento fatorial 2^k .

No planejamento 2^k , costuma-se identificar os níveis superior e inferior com (+) e (-), esses sinais podem ser utilizados também para os níveis dos fatores qualitativos. (Barros Neto., 2001)

Realizou -se planejamento experimental fatorial 2^2 com adição de 3 repetições no ponto central (PtCt). Desta forma, as Tabelas 2 e 3 apresentam a matriz das variáveis de estudo utilizadas no planejamento fatorial e os níveis reais para cada variável do sistema de despolimerização do PET.

Tabela 3- Matriz de ensaios do planejamento fatorial 2^2 incluindo os pontos centrais

<i>Ensaio</i>	<i>Fatores</i>	
	Concentração	Temperatura

1	+1		+1
2	+1		-1
3	-1		-1
4	-1		+1
5	0		0
6	0		0
7	0		0

Fonte: a Autora

Tabela 4- Níveis reais e codificados das variáveis do planejamento fatorial 2²

Variáveis	Níveis	Valores
Concentração do ácido (mol/L)	(+1)	10 mol/L
	(0)	7,5 mol/L
	(-1)	5 mol/L
Temperatura da despolimerização	(+1)	200°C
	(0)	100°C
	(-1)	150°C

Fonte: a Autora

As análises do planejamento seguiram os seguintes fatores: concentração da base e temperatura da reação. Como mostra a Tabela 3, para o fator concentração, foram usados os níveis 5M e 10M codificados para baixo (-) e alto (+), respectivamente. Para o fator temperatura, foram usados níveis 100°C e 200°C, codificados nos níveis baixo (-) e alto (+), respectivamente. O ponto central é a média aritmética dos níveis nos fatores.

Portanto, para o fator concentração, o ponto central adotado foi 7,5M. Para o fator temperatura, o ponto central usado foi 150°C, que são codificados como 0 (zero).

5.3.3 Análise da variância (ANOVA)

A análise de variância é o método mais utilizado para se avaliar numericamente a qualidade de ajuste de um modelo. É extremamente importante também a análise dos resíduos na avaliação da qualidade do ajuste do modelo. Um modelo que deixe resíduos consideráveis é obviamente um modelo ruim (Barros *Neto.*, 2001).

CAPITULO 6

RESULTADOS

6 RESULTADOS

A Tabela 5 mostra a saída do *software Minitab* para Anova (Análise de Variância) para o experimento com um único fator.

Analisando a Tabela de análise de variância percebe-se que o único fator que influenciou na saída de resposta foi o fator concentração, a interação de fatores não influencia de maneira efetivamente na superfície de resposta.

Tabela 5: Análise de variância para 2 fatores.

Fonte	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	Valor-P
Modelo	4	9030,51	2257,63	625,62	0,002
Linear	2	3084,82	1542,41	427,42	0,002
Concentração	1	399,42	399,42	110,69	0,009
Temperatura	1	21,17	21,17	5,87	0,136
Interações de 2 fatores	1	15,37	15,37	4,26	0,175
Concentração*Temperatura	1	15,37	15,37	4,26	0,175
Curvatura	1	3388,36	3388,36	938,96	0,001
Erro	2	7,22	3,61		
Total	6	9037,73			

Fonte: a Autora

A partir da ANOVA pode-se obter o modelo quadrático para os ensaios que está expresso na Equação 1:

Equação 1: Modelo quadrático

$$\text{Rendimento} = -28,96 + 12,64 \text{ Concentração} - 0,1455 \text{ Temperatura} + 0,01568 \text{ Concentração*Temperatura} - 44,46 \text{ Pt Ct}$$

Na Figura 15, é apresentado o gráfico de Pareto para a análise dos dados do processo de despolimerização utilizando a hidrólise alcalina, os quais serviram para demonstrar a significância dos fatores, destacando a influência do fator A.

Figura 15: Gráfico de Pareto para ensaios de despolimerização do PET via hidrólise básica.

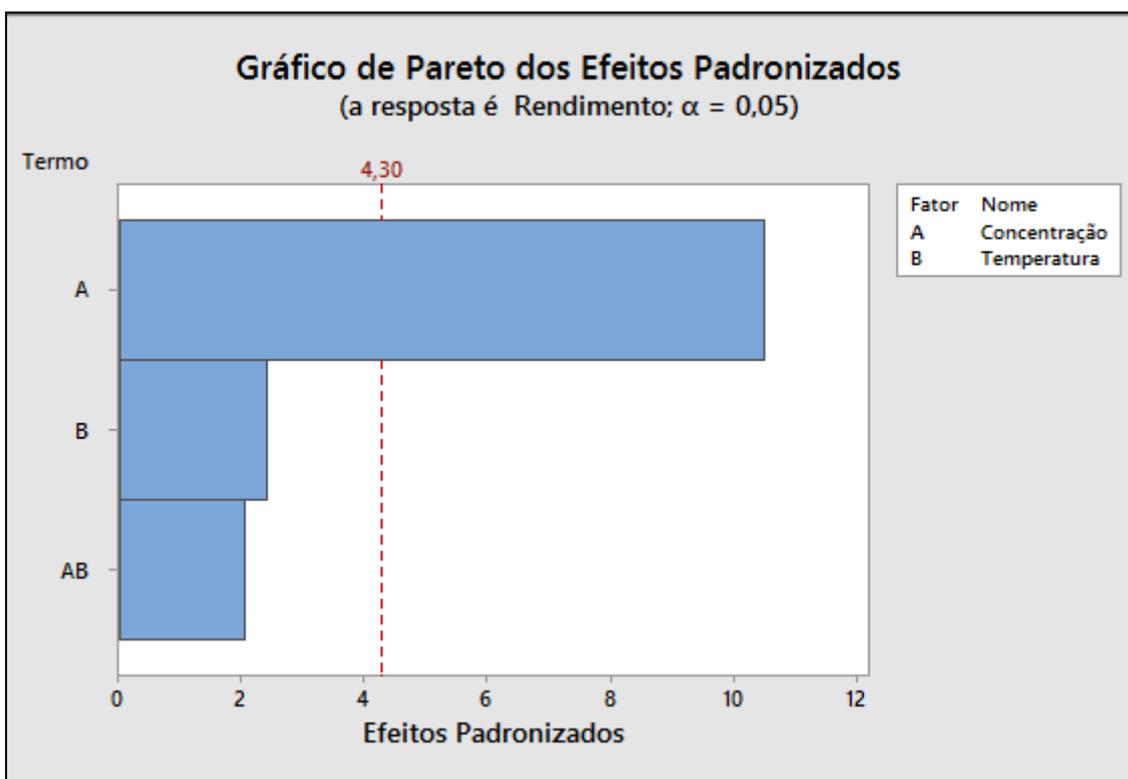


Tabela 6: Rendimento dos Ensaio.

Ensaio	Tempo da reação (h)	Concentração (mol/l)	Temperatura °C	Rendimento %
1	1	10	200	99,70
2	2	10	100	98,57
3	6	5	100	27,53
4	4	5	200	20,82
5	1: 40	7,5	150	18,52
6	1: 40	7,5	150	15,04
7	1: 40	7,5	150	18,16

Fonte: a Autora

De acordo, com a tabela 5, pode-se evidenciar que a reação que melhor comporta-se, ou seja que possui maior rendimento em um menor tempo, é a que possui maior concentração 10M e maior temperatura 200 °c, apresentada no ensaio 1.

Assim, de acordo com os dados coletados observou-se que o fator de maior relevância é a concentração. Tendo em vista que quando utilizou-se menor

concentração o tempo para a realização da despolimerização foi muito alto e taxa de conversão muito baixa tornando- a inviável, como está apresentado nos ensaios 3 e 4.

6.1 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

As análises por DSC foram realizadas para confirmar se a hidrólise do PET realmente implica em um aumento em seu grau de cristalinidade. Um aumento de cristalinidade poderia implicar em uma mudança em sua temperatura de transição vítrea (T_g).

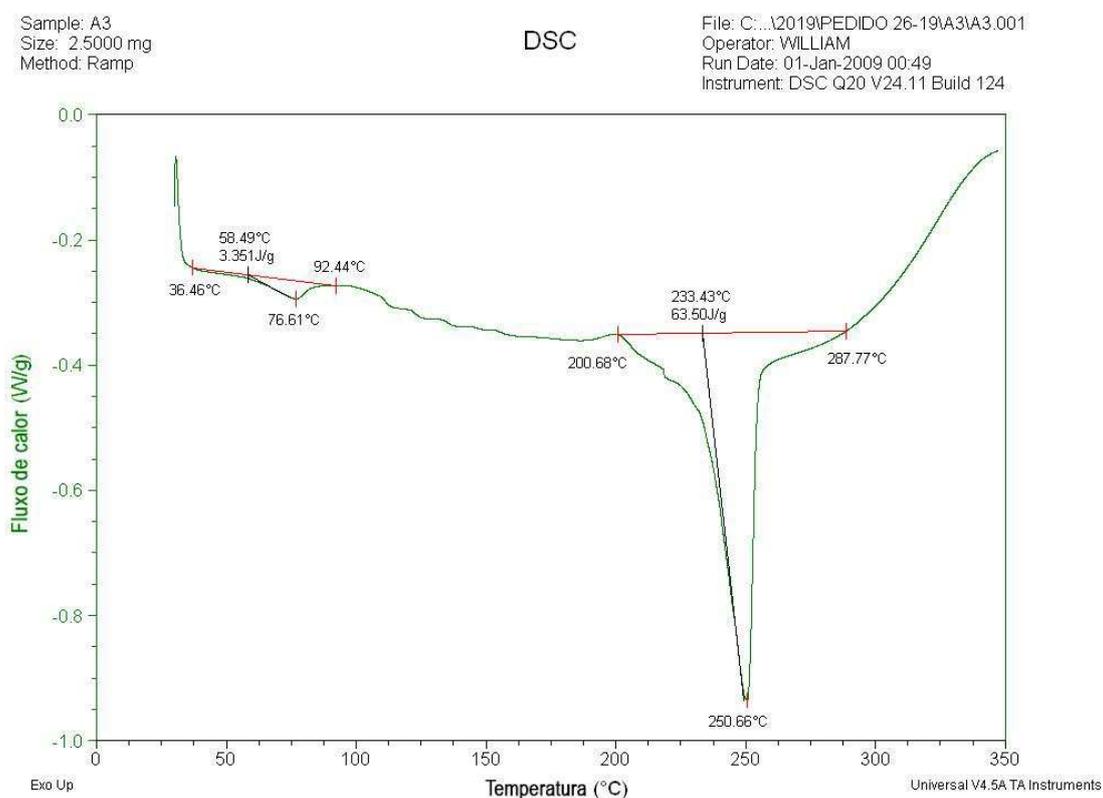


Figura 16: Curva DSC para Amostra de PET

Figura 17: Curva DSC para amostra de PET hidrolisado purificado

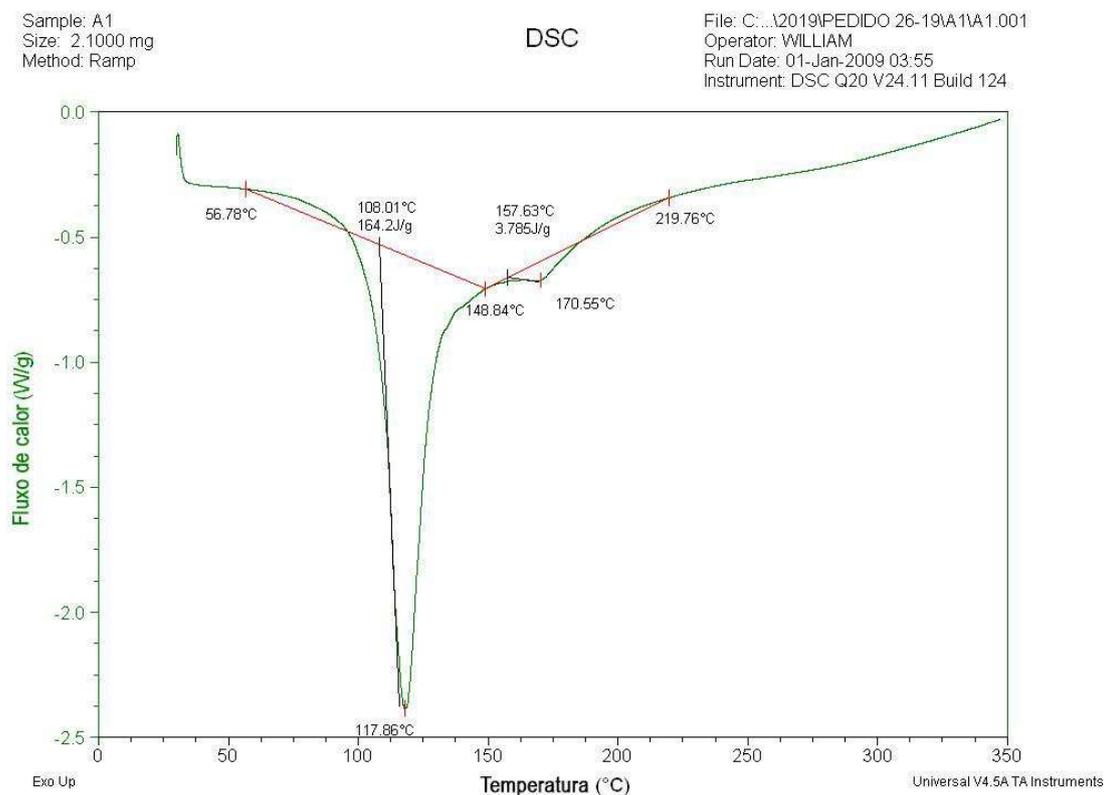
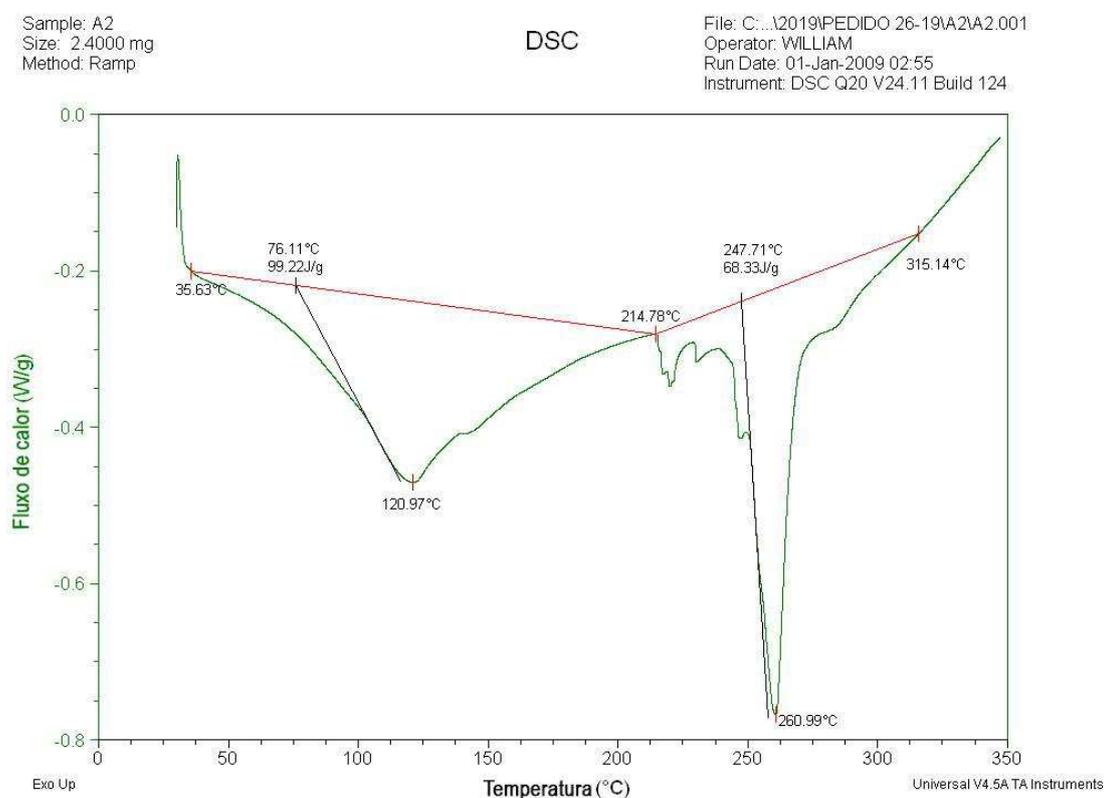


Figura 18: Curva DSC para Amostra de PET Hidrolisado não Purificado



Pode-se observar na Figura 21 que a transição vítrea (T_g) determinada para o PET original foi de aproximadamente $76,8^\circ\text{C}$ valor que se refere a facilidade em que o PET tem em cristalizar por várias vezes, e que este valor aumenta nas Figura 22 e Figura 23 para valores entre 117°C e 120°C , devido a hidrólise e formação dos produtos ácido terftálico e etileno glicol. Tendo em vista, que as três amostras apresentam picos endotérmicos e entalpias que caracterizam a variação de energia envolvida análise.

A transição vítrea é normalmente vista no DSC como uma mudança da linha base devido a uma mudança na capacidade calorífica da amostra, que ocorre quando o material passa do estado vítreo para o chamado estado “borrachoso”. Entretanto, para esta transição aparece como um pico ou dois picos sobrepostos. Isto indica que, para estas amostras, está ocorrendo algum outro tipo de transição, além da T_g .

Acredita-se que esta peculiaridade se deva, de fato, a uma segunda transição, ocorrendo simultaneamente com a transição vítrea. Tal transição poderia ser, por exemplo, uma cristalização ou uma mudança organizacional das cadeias poliméricas.

CAPITULO 7

CONCLUSÕES

7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A despolimerização do PET via hidrólise alcalina foi realizada, utilizando-se concentrações variadas do hidróxido de sódio.

Com base nos resultados ilustrados no presente trabalho, conclui-se que a despolimerização alcalina, mostrou-se eficiente quando realizou-se em meio com maior concentração e temperatura, obtendo-se um menor tempo e uma maior conversão.

A caracterização pela técnica termoanalítica DSC, permitiram um melhor entendimento das propriedades físico químicas, onde pode verificar que houve a despolimerização em meio básico e que obteve-se por meio desta o ácido tereftálico.

REFERÊNCIAS

- ABIPET - <http://www.abipet.org.br/index.html> (acessado em 13/09/2017)
- ABIPET, Associação Brasileira da Indústria PET. 2016.
- ABIPET, Associação Brasileira da Indústria PET. 2010.
- ABIPET, Associação Brasileira da Indústria PET. 2012.
- ABIPET, Associação Brasileira da Indústria PET. 2018.
- ABRELPE, Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais. 2016.
- ABRELPE, Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais. 2010.
- ASSIS, R.; Adesivos poliuretanos derivados de PET reciclado: síntese, caracterização e aplicação. 2004. 79 f. Dissertação (Mestrado em Físico-Química). Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, Campinas, 2004.
- AL-SALEM, S.M.; LETTIERI, P.; BAEYENS, J.; Recycling and Recovery Routes of Plastic Solid Waste (PSW) – A Review. *Waste Management*, v.29, p.2625-2643. (2009).
- BARROS NETO, B.; SCARMÍNIO, S. L.; BRUNS E. ROY. Como fazer experimentos: Pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria. Campinas, São Paulo: UNICAMP, 2001.
- BENTES, V.L.I.; Hidrólise básica de resíduos poliméricos de PET pós consumo e degradação catalítica dos monômeros de partida. 2008. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Amazonas 2008.
- CANEVAVOLO, JR., SV. Ciência dos polímeros 1ed. São Paulo, SP.: Artleber Editora 2002.
- GOODSHIP, V. Introduction to plastics recycling. Smithers Rapra, 2007.
- HAN, F.; KAMBALA, V. R. S.; Srinivasan, M.; Rajarathnan, D.; Naidu, R. Tailored titanium dioxide photocatalysts for the degradation of organic dyes in wastewater treatment: A review. *Applied Catalysis A: General*, v. 359, p. 25-40, 2009.
- LORENZETTI, C.; MANARESI, P.; BERTI, C.; BARBIROLI, G.; Chemical recovery of useful chemicals from polyester (PET). Waste for resource conservation: A survey of state of the art. *Journal of Polymers and the Environment*, v. 14, n. 1, p. 98-101, 2006.

MANO, Eloisa B.; DIAS, Marcos L; OLIVEIRA, Clara M. F.; Química Experimental de Polímeros, 1ª edição, Editora Edgard Blucher. (2004)

MANO, E. B.; MENDES, L. C.; Introdução a Polímeros, 2ª ed., Ed. Edgard Blücher Ltda.: São Paulo, 1999.

MORRISON, Robert T.; BOYD, Robert N.; Química Orgânica. Décima Edição. Fundação Calouste Gulbenkian.(1993)

C. M. Mählmann, A. L. Rodríguez, S. F. Da Rosa, C. Dalpisol. Poli(tereftalato de etileno) – PET – Estudo de Reciclagem Química por Glicólise e Hidrólise 2012.

PILLAI, K. C.; KWON, T. O.; MOON, I. S. Degradation of wastewater from terephthalic acid manufacturing process by ozonation catalyzed with Fe²⁺, H₂O₂ and UV light: Direct versus indirect ozonation reactions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 91, p. 319-328, 2009.

POPHALI, G. R.; KHAN, R.; DHODAPKAR, R. S.; NANDY, T.; DEVOTTA, S. Anaerobic–aerobic treatment of purified terephthalic acid (PTA) effluent; a techno-economic alternative to two-stage aerobic process. *Journal of Environmental Management*, 85, p. 1024-1033, 2007.

PRISCILA S. CURTI; ADHEMAR RUVOLO F, "Processo de regeneração do ácido tereftálico (TPA) a partir da reação de despolimerização do politereftalato de etileno (PET) reciclado via hidrólise alcalina em meio de etilenoglicol (EG) puro". Patente n, PI0400074-9.

PIVA, A. M.; WIEBECK, H.; Reciclagem do plástico: Como fazer da reciclagem um negócio lucrativo, 1ª ed., Editora-Artliber Ltda.: São Paulo, 2004, 111 p.

PASZUN, D., SPYCHAJ, T. (1997) Chemical Recycling of Poly(ethylene terephthalate), *Industrial and Engineering Chemistry Research*. Vol.36, 1373-1383.

ROSMANINHO, M. G.; Transformando Dejetos de PET em Materiais de Importância Tecnológica. 2005. 152 f Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica), Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2005.

SAMPERI, F., PUGLISI, C., ALICATRA, R.; "Thermal degradation of poly(ethylene terephthalate) at the processing temperature", *Polymer Degradation and Stability*, v.83, pp. 3-10, 2004

SCHMAL, M. Catálise Heterogênea. 1.ed. Rio De Janeiro: Synergia, , 2011. p. 257-258.

SHAFAEIA, A.,1, MANOUCHEHRNIKAZAR A,2, MOKHTARARAMI. Photocatalytic degradation of terephthalic acid using titania and zinc oxide photocatalysts: Comparative study *Desalination* 252 (2010) 8–16.

SPINACÉ, M. A. S.; DE PAOLI, M. A. A.; Tecnologia da reciclagem de polímeros. *Química Nova*, v. 28, p. 65-72, 2005

SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C.B.; Química Orgânica 2, 7ª Edição, Editora LTC. 2000.

RUBIRA, F. A.; MUNIZ, C. E.; CASTRO, N. E.; Processo de reciclagem de embalagens PET pós-consumo através de despolimerização utilizando condições supercríticas e dispositivo para efetuar o processo. PI 0402976-3, 2005

VANINI, G. FILHO, E. A. S.; Processo de obtenção de ácido tereftálico por meio de reciclagem química de pet. 2014.

ZANIN. MARIA. ; Influência de Meios Reacionais na Hidrólise de PET Pós-Consumo, 2002.